

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Dezember 2003 (04.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/099005 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 25/28**

SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05163

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Mai 2003 (16.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 23 916.9 29. Mai 2002 (29.05.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLF, Hilmar [DE/DE]; Zum Bräuhaus 14, 40764 Langenfeld (DE). BAUR, Peter [DE/DE]; Schulstr. 5, 86938 Schondorf (DE). ZIMMERMANN, Manfred [DE/DE]; Hindemithstr. 30, 40789 Monheim (DE).

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MICROCAPSULE FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: MIKROKAPSEL-FORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to novel microcapsule formulations consisting of A) a particulate disperse phase of microcapsules, which have shells consisting of polyurea and/or polyurethane with average layer thicknesses of between 5 and 20 nm and at least one penetration promoter as a capsule filler, in addition to optional additives and B) a suspension, which contains at least one solid, agrochemical active agent, additives, water and optionally one or more agrochemical active agents that are liquid at an ambient temperature. The invention also relates to a method for producing said microcapsule formulations and to the use thereof for applying agrochemical active agents.

(57) Zusammenfassung: Neue Mikrokapsel-Formulierungen aus A) einer teilchenförmigen, dispersen Phase von Mikrokapseln, die Hüllen aus Polyharnstoff und/oder Polyurethan in mittleren Schichtdicken zwischen 5 und 20 nm aufweisen und als Kapselfüllung mindestens einen Penetrationsförderer sowie gegebenenfalls Zusatzstoffe enthalten, und B) einer Suspension, die mindestens einen festen, agrochemischen Wirkstoff, Zusatzstoffe, Wasser und gegebenenfalls einen oder mehrere bei Raumtemperatur flüssige, agrochemische Wirkstoffe enthält, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mikrokapsel-Formulierungen und deren Verwendung zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen.

WO 03/099005 A1

Mikrokapsel-Formulierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mikrokapsel-Formulierungen, ein Verfahren
5 zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Applikation von agrochemischen
Wirkstoffen.

Es ist bereits bekannt, die biologische Wirksamkeit von agrochemischen Wirkstoffen
dadurch zu steigern, dass man anwendungsfertige Spritzbrühen von agrochemischen
10 Wirkstoffen mit Penetrationsförderern oder Formulierungen von Penetrationsför-
derern versetzt und diese Gemische dann ausbringt. Nachteilig an diesem Verfahren
ist jedoch, dass die Komponenten unmittelbar vor der Applikation vermischt werden
müssen. Eine gleichmäßige Verteilung des Penetrationsförderers in der Zubereitung
ist dabei nicht immer gewährleistet. Außerdem ist die exakte Dosierung der Kompo-
15 nenten arbeitsaufwendig.

Weiterhin sind schon Pflanzenbehandlungsmittel beschrieben worden, die neben den
agrochemischen Wirkstoffen und üblichen Zusatzstoffen auch Penetrationsförderer in
der Formulierung enthalten. Zubereitungen dieses Typs weisen aber häufig eine für
20 praktische Zwecke unzureichende Stabilität auf. So wird in vielen Fällen beobachtet,
dass sich größere Wirkstoffkristalle bilden und dadurch die Ausbringung der Spritz-
brühen beeinträchtigt oder ganz unmöglich gemacht wird.

Es wurden nun neue Mikrokapsel-Formulierungen gefunden, bestehend aus
25

A) einer teilchenförmigen, dispersen Phase von Mikrokapseln, die

- Hüllen aus Polyharnstoff und/oder Polyurethan in mittleren Schicht-
dicken zwischen 5 und 20 nm aufweisen und

- 2 -

- als Kapselfüllung
 - mindestens einen Penetrationsförderer sowie
 - gegebenenfalls Zusatzstoffe

5 enthalten,

und

10 B) einer Suspension, die

- mindestens einen festen, agrochemischen Wirkstoff,
 - Zusatzstoffe,
 - Wasser und
 - gegebenenfalls einen oder mehrere bei Raumtemperatur flüssige, agrochemische Wirkstoffe
- 15

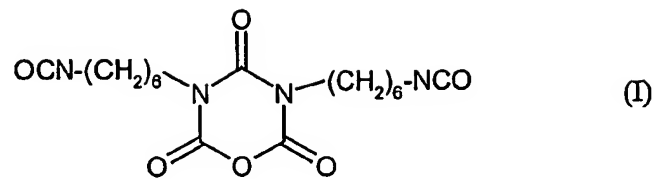
enthält.

20 Weiterhin wurde gefunden, dass sich erfindungsgemäße Mikrokapsel-Formulierungen herstellen lassen, indem man

a) in einem ersten Schritt ein Gemisch aus

- mindestens einem Penetrationsförderer,
 - mindestens einem Poly-Isocyanat aus der Gruppe der aliphatischen Isocyanate, aromatischen Isocyanate, cycloaliphatischen Isocyanate und/oder dem Isocyanat der Formel
- 25

- 3 -



und

- 5 • gegebenenfalls Zusatzstoffen

in einer wässrigen Phase aus

- 10 • einem oder mehreren Schutzkolloiden,
 • Wasser und
 • gegebenenfalls einem oder mehreren Emulgatoren

dispergiert,

- 15 b) der dabei anfallenden Mischung in einem zweiten Schritt mindestens ein
 Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol zufügt,
 und

- 20 c) die erhaltene Mikrokapsel-Dispersion in einem dritten Schritt gegebenenfalls
 ganz oder teilweise von der flüssigen Phase befreit und dann mit einer Sus-
 pension aus

- mindestens einem festen, agrochemischen Wirkstoff,
 • Zusatzstoffen und
 • gegebenenfalls einem oder mehreren bei Raumtemperatur flüssigen,
 agrochemischen Wirkstoffen
- 25

verrührt.

- 4 -

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen sehr gut zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum geeignet sind.

- 5 Schließlich wurde gefunden, dass sich Mikrokapsel-Zubereitungen, die
- Hüllen aus Polyharnstoff und/oder Polyurethan in mittleren Schichtdicken zwischen 5 und 20 nm aufweisen und
- 10 • als Kapselfüllung
 - mindestens einen Penetrationsförderer sowie
 - gegebenenfalls Zusatzstoffe
- enthalten,
- 15 gegebenenfalls im Gemisch mit
- einem oder mehreren Verdünnungsmitteln und/oder
 - Zusatzstoffen
- 20 sehr gut zur Verbesserung der Wirksamkeit von Pflanzenbehandlungsmitteln verwenden lassen.

25 Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen eine deutlich bessere und schnellere Bioverfügbarkeit der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe als entsprechende Wirkstoff-Suspensionen, in denen keine Penetrationsförderer vorhanden sind. Aufgrund des vorbekannten Standes der Technik war anzunehmen, dass sich die Aktivität der Penetrationsförderer nur dann voll entfalten kann, wenn sie in den Formulierungen frei verfügbar sind. Im Gegensatz zu

30 den Erwartungen sind jedoch auch die mikroverkapselten Penetrationsförderer in der

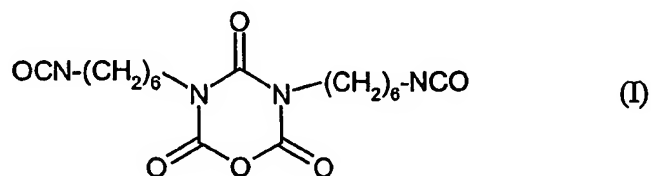
Lage, die Bioverfügbarkeit von agrochemischen Wirkstoffen in gleichem Maße zu erhöhen.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen zeichnen sich durch eine
5 Reihe von Vorteilen aus. So können die Kombipräparate aus mikroverkapseltem
Penetrationsförderer und Wirkstoff-Suspension bereits vom Hersteller in anwen-
dungsfertiger Form in den Handel gebracht werden. Das mühsame Ansetzen einer
Tankmischung unmittelbar vor der Ausbringung ist nicht erforderlich. Günstig ist
außerdem, dass die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen auch bei Lage-
10 rung unter Praxisbedingungen stabil sind.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen sind durch die in der dispersen Phase vorhandenen Mikrokapseln und die in der Suspension enthaltenen Bestandteile charakterisiert.

Bei den Hüllen der Mikrokapseln in den erfindungsgemäßen Formulierungen handelt es sich um Polyharnstoffe und/oder Polyurethane die durch Reaktion von einem oder mehreren Poly-Isocyanaten mit Diaminen, Polyaminen, Dialkoholen, Polyalkoholen und/oder Aminoalkoholen entstehen.

20 Als Isocyanate kommen dabei aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Di- bzw. Polyisocyanate sowie das Isocyanat der Formel



25

in Betracht.

- 6 -

Beispielhaft genannt seien

Hexan-1,6-diisocyanat,

4,4'-Methylen-bis-cyclohexyl-isocyanat,

5 Toluylen-diisocyanat,

2H-1,3,5-Oxadiazin-2,4,6-(3H,5H)-trion-3,5-bis-(6-isocyanato-hex-1-yl) der Formel (I),

Diphenylmethan-diisocyanat sowie Isomere und höherfunktionelle Homologe davon.

10 Als Reaktionskomponenten in Frage kommende Amine sind vorzugsweise aliphatische und cycloaliphatische primäre und sekundäre Diamine und Polyamine. Als Beispiele genannt seien:

15 Ethylendiamin-(1,2), Diethylentriamin, Triethylentetramin, Bis-(3-aminopropyl)-amin, Bis-(2-methylaminoethyl)-methylamin, 1,4-Diamino-cyclohexan, 3-Amino-1-methylaminopropan, N-Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, 1,4-Diamino-n-butan, 1,6-Diamino-n-hexan und Guanidincarbonat.

20 Bevorzugt sind auch Amine, die durch Reaktion der als bevorzugt genannten Isocyanate mit Wasser entstehen.

Als Reaktionskomponenten in Betracht kommende Alkohole sind vorzugsweise primäre oder sekundäre, aliphatische Dialkohole oder Polyalkohole. Als Beispiele seien genannt:

25

Ethandiol, Propandiol-(1,2), Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Glycerin und Diethylenglykol.

30 Als Reaktionskomponenten außerdem bevorzugt sind aliphatische Aminoalkohole, wie beispielsweise Triethanolamin.

- 7 -

Als Penetrationsförderer, die in den Mikrokapseln der erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sind, kommen alle üblichen Stoffe in Betracht, die in der Lage sind, das Eindringen von agrochemischen Stoffen in Pflanzen zu verbessern. Vorzugsweise in Frage kommen Mineralöle, Pflanzenöle, Ester von Pflanzenölen, Fettsäure-
 5 ester mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im Säureteil und 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil, Ester von gesättigten oder ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Säureteil und 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in jedem Alkoholteil, Ester von aromatischen Dicarbonsäuren mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in jedem Alkoholteil, und außerdem auch Alkanol-alkoxylate.

10

Als Beispiele für Penetrationsförderer seien genannt:

Mineralöle,

15 Rapsöl, Sonnenblumenöl, Maiskernöl, Leinsamenöl, Rüböl, Olivenöl, Baumwollsaatöl,

Rapsöl-methylester, Rapsöl-ethylester, Rüböl-methylester, Rüböl-ethylester,

20 Ethyl-hexyl-laurat,

Bernsteinsäure-dibutylester, Adipinsäure-dibutylester, Phthalsäure-dibutylester sowie Alkanol-alkoxylate der Formel

25
$$R-O-(AO)_m-R^1 \quad (I)$$

in welcher

30 R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkylen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,

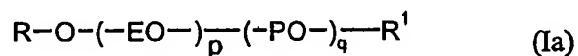
- 8 -

AO für einen Ethylenoxid-Rest, einen Propylenoxid-Rest, einen Butylenoxid-Rest oder für Gemische aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Resten oder Butylenoxid-Resten steht,

5 m für Zahlen von 1 bis 30 steht und

R¹ für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

10 Eine besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanolalkoxylate der Formel



in welcher

15

R die oben angegebene Bedeutung hat,

EO für $-CH_2-CH_2-O-$ steht,

20

PO für $\begin{array}{c} -CH_2-CH-O- \\ | \\ CH_3 \end{array}$ oder $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ steht,

p für Zahlen von 0 bis 3 steht,

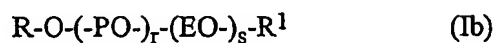
q für Zahlen von 1 bis 6 steht und

25

R¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl oder n-Butyl, i-Butyl steht.

- 9 -

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-Alkoxyate der Formel



5

in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

10 EO für $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ steht,

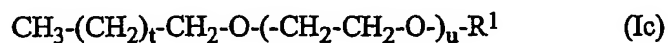
PO für $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-}$ oder $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ steht,

r für Zahlen von 1 bis 6 steht,

15 s für Zahlen von 1 bis 3 steht und

R¹ für Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder für Wasserstoff steht.

20 Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-Alkoxyate der Formel



in welcher

25

t für Zahlen von 8 bis 13 steht,

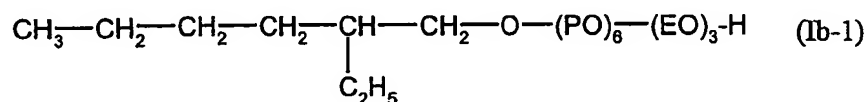
u für Zahlen von 0 bis 3 steht und

- 10 -

R¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl steht.

In den zuvor angegebenen Formeln steht

- 5 R vorzugsweise für Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Octyl, i-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, Nonyl, i-Nonyl, Decyl, n-Dodecyl, i-Dodecyl, Lauryl, Myristyl, i-Tridecyl, Trimethyl-nonyl, Palmityl, Stearyl oder Eicosyl.
- 10 Als Beispiel für ein Alkanol-Alkoxylat der Formel (Ib) sei 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel



in welcher

15

EO für $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ steht,

PO für $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ steht und

- 20 die Zahlen 6 und 3 Durchschnittswerte darstellen.

Besonders bevorzugte Alkanol-Alkoxylate der Formel (Ic) sind Verbindungen dieser Formel, in denen

- 25 t für Zahlen von 9 bis 12 steht und

u für Zahlen von 0 bis 3 steht.

Die Alkanol-Alkoxyate sind durch die obigen Formeln allgemein definiert. Bei diesen Substanzen handelt es sich um Gemische von Stoffen des angegebenen Typs mit unterschiedlichen Kettenlängen. Für die Indices errechnen sich deshalb Durchschnittswerte, die auch von ganzen Zahlen abweichen können.

5

Beispielhaft genannt sei Alkanol-Alkoxylat der Formel (Ic), in welcher

t für den Durchschnittswert 10,5 steht,

10

u für den Durchschnittswert 3,0 steht und

R^1 für Methyl steht.

15

Die Alkanol-Alkoxyate der angegebenen Formeln sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. WO 98-35 553, WO 00-35 278 und EP-A 0 681 865).

20

Als Zusatzstoffe, die in den Mikrokapseln der erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein können, kommen Emulgatoren und inerte organische Solventien in Frage.

Bevorzugt kommen als Emulgatoren anionische oder neutrale Emulgatoren in Betracht. Beispielhaft genannt seien Styryl-phenol-alkoxyate.

25

Als inerte organische Solventien können vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol oder Solvesso® vorhanden sein.

30

Die Suspension, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen neben den Mikrokapseln vorhanden ist enthält einen oder mehrere bei Raumtemperatur feste, agrochemische Wirkstoffe. Unter agrochemischen Wirkstoffen sind hierbei Fungizide,

- 12 -

Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Molluskizide, Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren zu verstehen.

Als Beispiele für Fungizide seien genannt:

- 5
- 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-
- 10 yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Ampropyfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate, Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb,
- 15 Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Carpropamid, Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,
- 20 Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenciclonil, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox, Fenhexamid,
- 25 Guazatine, Hexachlorbenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Iprovalicarb, Kasugamycin,
- 30 Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,

- 13 -

- Nickeldimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,
Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin,
Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyra-
5 zophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon,
Quintozen (PCNB), Quinoxifen,
Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thio-
phanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol,
Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Trifloxystro-
10 bin,
Validamycin A, Vinclozolin,
Zineb, Ziram,
2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-
triazol-3-thion
15 3-(1-[2-(4-[2-Chlorphenoxy)-5-fluorpyrimid-6-yloxy]-phenyl]-1-(methoximino)-
methyl)-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin und
2-(2-[6-(3-Chlor-2-methyl-phenoxy)-5-fluor-pyrimid-4-yloxy]-phenyl)-2-methox-
imino-N-methyl-acetamid.
- 20 Als Beispiele für Bakterizide seien genannt:
- Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Othilinson, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin,
Probenazol, Tecloftalam.
- 25 Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt:
- Abamectin, Acephat, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin,
Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclo-
tin,

- 4-Bromo-2-(4-chlorophenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloetho-
- 5 carb, Chloretoxyfos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin, Clothianidin, Deltamethrin, Demeton-M, Demeton-S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazi-
- 10 non, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Enamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethofenprox, Ethoprophos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenobucarb, Fenoethiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flucyclo-
- 15 xuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,
- 20 Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, NC 184, Nitenpyram, Oxamyl, Oxydeprofos,
- 25 Permethrin, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Pirimicarb, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Quinalphos, Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep,
- 30 Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Tetrachlorvinphos, Thiacloprid, Thiafenox, Thiamethoxam, Thiodi-

- 15 -

carb, Thiofanox, Thiomethon, Thuringiensin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin.

5 Als Beispiele für Molluskizide seien Metaldehyd und Methiocarb genannt.

Als Beispiele für Herbizide seien genannt:

10 Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäure-
 ester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Haloxyp-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B.
 15 Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Metazachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harn-
 stoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxymid, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz,
 20 Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl,
 25 Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithio-
 30 pyr, Ethofumesate, Fluorchloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate, Tridiphane, Sulcotrione und Propoxy-

- 16 -

carbazone-Natrium. Desweiteren seien 4-Amino-N-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamid und Benzoesäure-2-(((4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-3-propoxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl)carbonyl)-amino)sulfonyl)-methylester genannt.

5

Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlorcholinchlorid und Ethephon genannt.

Als Zusatzstoffe, die in der wässrigen Suspension der erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein können, kommen Emulgatoren, Dispergiermittel, Polyvinylalkohol, Schutzkolloide, Entschäumer, Konservierungsmittel und Verdicker in Betracht. Dabei enthalten die Suspensionen einen oder mehrere der Zusatzstoffe.

10

Als Emulgatoren und Dispergiermittel kommen hierbei vorzugsweise nicht-ionische und anionische Stoffe mit oberflächenaktiven Eigenschaften in Betracht.

15

Als Beispiele für nicht-ionische Emulgatoren seien die unter den Bezeichnungen Pluronic PE 10 100 (Fa. BASF) und Atlox 4913 (Fa. Uniqema) bekannten Produkte genannt. Ferner infrage kommen Tristyryl-phenol-ethoxylate und N-Alkyl-pyrrolidone. Als Beispiele für anionische Emulgatoren seien Ligninsulfonate, Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, das unter der Bezeichnung Baykanol SL (= Kondensationsprodukt von sulfoniertem Ditolyether mit Formaldehyd) im Handel befindliche Produkt der Bayer AG genannt sowie phosphatierte oder sulfatierte Tristyryl-phenol-ethoxylate, wobei Soprophor SLK und Soprophor 4D 384 (Fa. Rhodia) speziell genannt seien.

20

25

Als Schutzkolloide kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Polyvinylalkohole, Ligninsulfonate, Cellulosederivate, Gummi arabicum, Gemische von Polyvinylalkohol und Gummi arabicum, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate,

30

Polymethacrylate sowie Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd.

5 Als Verdicker kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe infrage. Bevorzugt sind Kelzan® (thixotropes Verdickungsmittel auf Xanthan-Basis), Kieselsäuren und Attapulgit.

10 Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln vorhandenen Substanzen in Betracht. Als Beispiele genannt seien Preventol® (Bayer AG) und Proxel®.

15 Als Entschäumer kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe infrage. Vorzugsweise genannt seien Silan-Derivate, wie Poly-dimethylsiloxane und Magnesiumstearat.

In der wässrigen Suspension der erfindungsgemäßen Formulierungen können außerdem auch einer oder mehrere, bei Raumtemperatur flüssige, agrochemische Wirkstoffe enthalten sein.

20 Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Der Anteil der dispersen, verkapselten Phase in Bezug auf die gesamte Formulierung liegt im Allgemeinen zwischen 10 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 35 Gew.-%.

25 Die Mikrokapseln bestehen aus Kapselhülle und Kapselinhalt. Die Kapselhüllen besitzen im Allgemeinen eine Wandstärke zwischen 5 und 20 Nanometer (= nm), vorzugsweise zwischen 5 und 12 Nanometer. Die Größe der Mikrokapseln kann innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. So liegt der mittlere Durchmesser der Mikrokapseln im Allgemeinen zwischen 1 und 5 µm, vorzugsweise zwischen 2 und 4 µm. Der mittlere Durchmesser ist so definiert, dass 50 % der Masse
30 aller Teilchen kleiner und 50 % größer sind als dieser Wert.

- 18 -

Die Zusammensetzung des Kapselinhaltes kann ebenfalls innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im Inneren der Mikrokapseln sind im Allgemeinen

- 5 - zwischen 50 und 100 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 70 und 100 Gew.-%
 an Penetrationsförderer, und
- zwischen 0 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 30 Gew.-% an
 Zusatzstoffen
- 10 enthalten.

In der wässrigen Phase der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen kann der Anteil an den einzelnen Bestandteilen innerhalb eines größeren Bereiches variiert
15 werden. So liegen die Konzentrationen

- an festen, agrochemischen Wirkstoffen im Allgemeinen zwischen 5 und
 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 35 Gew.-%,
- 20 - an Zusatzstoffen im Allgemeinen zwischen 2 und 15 Gew.-%, vorzugsweise
 zwischen 3 und 12 Gew.-%,
- an Wasser im Allgemeinen zwischen 30 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwi-
 schen 40 und 60 Gew.-% und
- 25 - an agrochemischen Wirkstoffen, die bei Raumtemperatur flüssig sind, im
 Allgemeinen zwischen 0 und 35 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und
 30 Gew.-%.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen erfolgt in der Weise, dass man

- zunächst eine Mikroverkapselung durchgeführt und
- die erhaltene Mikrokapsel-Dispersion gegebenenfalls nach teilweisem oder vollständigen Entfernen der flüssigen Phase
- mit einer Suspension der gewünschten Zusammensetzung vermischt.

10

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen vorzugsweise alle diejenigen Komponenten in Betracht, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen als bevorzugt genannt wurden. Dabei werden die Komponenten in solchen Mengenverhältnissen eingesetzt, dass in den resultierenden Formulierungen die Konzentrationen an den einzelnen Bestandteilen in den bereits genannten Bereichen liegen.

15

Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im Allgemeinen so vor, dass man ein Gemisch aus mindestens einem Penetrationsförderer, mindestens einem Poly-Isocyanat und gegebenenfalls Zusatzstoffen unter intensivem Rühren in einer wässrigen Phase aus Schutzkolloid, gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren Emulgatoren, und Wasser dispergiert. Dabei kann das Verhältnis von Penetrationsförderer zu Isocyanat in einem bestimmten Bereich variiert werden. Auf 1 Gew.-Teil an Penetrationsförderer setzt man im Allgemeinen zwischen 0,005 und 0,05 Gew.-Teile, vorzugsweise zwischen 0,005 und 0,04 Gew.-Teile an Isocyanat ein.

20

25

Die Temperaturen können bei der Herstellung dieser Mischung in einem bestimmten Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 10°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 90°C.

30

- 20 -

Die im ersten Schritt hergestellte Dispersion wird im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens unter langsamen Rühren mit mindestens einem Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol versetzt und dann bis zur Beendigung der eintretenden Mikroverkapselung weitergerührt.

5

In einer besonderen Variante des Verfahrens wird Di- bzw. Polyamin dadurch erzeugt, dass man im ersten Schritt eingesetztes Isocyanat mit Wasser zur Reaktion bringt, und das entstehende Di- bzw. Polyamin dann mit dem verbliebenen Poly-Isocyanat reagieren lässt. In diesem Fall erübrigt sich die gesonderte Zugabe von Amin.

10

Bei der Durchführung dieses zweiten Schrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Verhältnis von Isocyanat zu Amin-Komponente bzw. Alkanol-Komponente in einem bestimmten Bereich variiert werden. Im Allgemeinen setzt man auf 1 mol an Isocyanat 0,8 bis 1,5 Äquivalente an Amin-Komponente bzw. Alkanol-Komponente ein. Bevorzugt wählt man die Mengen an Isocyanat und Amin bzw. Alkanol so, dass äquimolare Mengen an Isocyanat- und Amino-Gruppen bzw. Hydroxyl-Gruppen vorhanden sind.

15

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 40°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 70°C.

20

Im dritten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die zuvor hergestellte Mikrokapsel-Dispersion entweder direkt oder nach vorherigem Einengen mit einer Suspension aus mindestens einem festen, agrochemischen Wirkstoff, Zusatzstoffen und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren bei Raumtemperatur flüssigen, agrochemischen Wirkstoffen verrührt. Wenn die Mikrokapsel-Dispersion eingengt werden soll, so erfolgt dieses vorzugsweise bei tiefen Temperaturen unter vermindertem Druck.

25

30

Bei den Suspensionen, mit denen die Mikrokapsel-Dispersionen im dritten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens verrührt werden, handelt es sich um Suspensionskonzentrate von agrochemischen Wirkstoffen. Diese Konzentrate enthalten neben Wirkstoff auch Wasser und Zusatzstoffe.

5

Als Zusatzstoffe kommen dabei Verdicker, Konservierungsmittel, Entschäumer und Dispergiermittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind diejenigen Substanzen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Suspensionen als bevorzugte Verdicker, Konservierungsmittel, Entschäumer und Dispergiermittel genannt wurden. Als agrochemische Wirkstoffe kommen dabei diejenigen in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Dispersionen als agrochemische Bestandteile der wässrigen Phase genannt wurden.

10

Die Mengenverhältnisse, in denen Mikrokapsel-Dispersion und Suspensionskonzentrat miteinander vermischt werden, können innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen setzt man die Komponenten in solchen Verhältnissen ein, dass auf 1 Gew.-Teil an agrochemischem Wirkstoff zwischen 0,3 und 4 Gew.-Teile, vorzugsweise zwischen 0,5 und 3 Gew.-Teile an Penetrationsförderer in mikroverkapselter Form vorhanden sind.

20

Die Temperaturen können bei der Durchführung des dritten Schrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens wiederum innerhalb eines bestimmten Bereichs variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 10°C und 50°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 40°C.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen unter Atmosphärendruck durchgeführt.

In der zuvor angegebenen Weise lassen sich erfindungsgemäße Mikrokapsel-Formulierungen herstellen, in denen bereits alle Komponenten enthalten sind, die zur

30

Anwendung benötigt werden. Es ist aber nicht zwingend erforderlich, die nach dem zweiten Schritt erhaltenen Mikrokapsel-Dispersionen noch zusätzlich mit Wirkstoff-Suspensions-Konzentraten zu versetzen. Stattdessen kann auch die nach dem zweiten Schritt erhaltene Mikrokapsel-Dispersion zu einem späteren Zeitpunkt im Tankmix-Verfahren zu einer handelsüblichen Suspension von einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen hinzugefügt werden.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen eignen sich hervorragend zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum. Sie gewährleisten ein effektives Eindringen der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe in die zu behandelnden Pflanzen, da die Penetrationsförderer ihre volle Wirksamkeit entfalten.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen können entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser in der Praxis eingesetzt werden. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also z.B. durch Gießen, Verspritzen oder Versprühen.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen agrochemischen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Mikrokapsel-Formulierungen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

- 5 Eine Mischung aus 215 g Ethylhexyllaurat und 4,8 g Toluylendiisocyanat wird mit Hilfe eines Dispergators bei 10 000 Upm innerhalb von einer Minute in 227 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,5 g eines Silikonentschäumers bei 23°C dispergiert. Danach werden 1,9 g einer 50 gew.-%igen Lösung von Diethylentriamin in Wasser zugegeben. Das
- 10 resultierende Reaktionsgemisch wird innerhalb von zwei Stunden auf 70°C aufgeheizt und unter langsamem Rühren weitere vier Stunden auf 70°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 50 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan S® (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser und 0,9 g eines Konservierungsmittels (Proxel GXL®) hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise
- 15 500 g einer Mikrokapselformulierung mit einem Ethylhexyllaurat-Gehalt von 43 Gew.-% und einer mittleren Partikelgröße von 3,9 µm.

Beispiel 2

- 20 Eine Mischung aus 215 g Ethylhexyllaurat, 10,0 g Emulgator L3 (N-Dodecyl-pyrrolidon) und 6,9 g Toluylendiisocyanat wird mit Hilfe eines Dispergators bei 10 000 UpM innerhalb von einer Minute in 217,5 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,5 g eines Silikonentschäumers bei 23°C dispergiert. Das resultierende Reaktionsgemisch wird
- 25 innerhalb von zwei Stunden auf 70°C aufgeheizt und unter langsamem Rühren weitere vier Stunden auf 70°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 50 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan S® (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise 500 g einer Mikrokapselformulierung mit einem Ethylhexyllaurat-Gehalt von 43 Gew.-% und
- 30 einer mittleren Partikelgröße von 2,1 µm.

Beispiel 3

Eine Mischung aus 1 290 g Rapsöl, 6,45 g Renex 36® (Polyethylenoxid-Alkylether) und 22 g Toluylendiisocyanat wird mit Hilfe eines Dispergators bei 10 000 UpM innerhalb von einer Minute in 1 442 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,6 g eines Silikonentschäumers bei 11°C dispergiert. Danach werden 8,7 g einer 50 gew.-%igen Lösung von Diethylentriamin in Wasser zugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wird innerhalb von einer Stunde auf 70°C aufgeheizt und unter langsamem Rühren weitere vier Stunden auf 70°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 225 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan S® (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser und 5,5 g eines Konservierungsmittels (Proxel GXL®) hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise 3 000 g einer Mikrokapselformulierung mit einem Rapsöl-Gehalt von 32 Gew.-% und einer mittleren Partikelgröße von 3,2 µm.

15

Beispiel 4

Eine Mischung aus 135 g Rapsölmethylester, 0,07 g Emulgator L3 (N-Dodecylpyrrolidon) und 2,5 g Toluylendiisocyanat wird mit Hilfe eines Dispergators bei 10 000 Upm innerhalb von einer Minute in 138,8 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,06 g eines Silikonentschäumers bei 15°C dispergiert. Danach werden 0,49 g einer 50 gew.-%igen Lösung von Diethylentriamin in Wasser zugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wird innerhalb von einer Stunde auf 70°C aufgeheizt und unter langsamem Rühren weitere vier Stunden auf 70°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 15 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan S® (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser sowie je 0,3 g Preventol D2® und Preventol D7® (Konservierungsmittel) hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise 300 g einer Mikrokapselformulierung mit einem Rapsölmethylester-Gehalt von 45 Gew.-% und einer mittleren Partikelgröße von 2,9 µm.

30

Beispiel 5

Eine Mischung aus 120 g Rapsölethylester und 3,71 g einer Lösung aus 44,7 Gew.-% Toluylendiisocyanat, 35,3 Gew.-% Desmodur® 44 V 20 L und 20 Gew.-% Solvesso 200® wird mit Hilfe eines Dispergators bei 8 000 Upm innerhalb von einer Minute in 153,1 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,06 g eines Silikonentschäumers bei 15°C dispergiert. Das resultierende Reaktionsgemisch wird innerhalb von einer Stunde auf 70°C aufgeheizt und unter langsamem Rühren weitere vier Stunden auf 70°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 7,5 g Wasser und 15 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan S® (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser sowie je 0,3 g Preventol D2® und Preventol D7® (Konservierungsmittel) hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise 300 g einer Mikrokapselformulierung mit einem Rapsölethylester-Gehalt von 40 Gew.-% und einer mittleren Partikelgröße von 2,5 µm.

15

Beispiel 6

Eine Mischung aus 120 g Rapsölethylester, 2,1 g Toluylendiisocyanat und 1,6 g 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexyl)-isocyanat wird mit Hilfe eines Dispergators bei 8 000 Upm innerhalb von einer Minute in 153,1 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,06 g eines Silikonentschäumers bei 17°C dispergiert. Das resultierende Reaktionsgemisch wird innerhalb von einer Stunde auf 70°C aufgeheizt und unter langsamem Rühren weitere vier Stunden auf 70°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 22,5 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan S® (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser sowie je 0,3 g Preventol D2® und Preventol D7® (Konservierungsmittel) hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise 300 g einer Mikrokapselformulierung mit einem Rapsölethylester-Gehalt von 40 Gew.-% und einer mittleren Partikelgröße von 2,5 µm.

30

Beispiel 7

Eine Lösung aus 120 g Rapsölethylester, 2,50 g Desmodur T 80® (Bayer AG) und 1,21 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat wird bei 23°C mit Hilfe eines Dispergators bei
5 8 000 Upm (Umdrehungen pro Minute) innerhalb von einer Minute in einer 0,9 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,06 g eines Silikonentschäumers dispergiert. Das Gemisch wird innerhalb von einer Stunde auf 70°C aufgeheizt und dann unter langsamem Rühren weitere 4 Stunden auf 70°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur
10 werden 22,5 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan S® in Wasser und 0,6 g Konservierungsmittel (0,3 g Preventol D2® und 0,3 g Preventol D7®) hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise 300 g einer Mikrokapsel-Formulierung mit einer mittleren Partikelgröße von 2,51 µm und einer durchschnittlichen theoretischen Wanddicke von 12 nm.

15

Beispiel 8

451 g Tebuconazol werden mit 30 g eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymers, 1 g eines Silikonentschäumers und 296 Wasser vermischt. Die Mischung wird
20 zunächst grob zerkleinert und dann mit Hilfe einer Perlmühle auf den gewünschten Feinheitsgrad gemahlen. Nach Zugabe von 50 g Glycerin, 2 g Konservierungsmittel (Preventol D7®) und 50 g einer 2,0 gew.-%igen wässrigen Lösung von Kelzan S® erhält man 1 000 g eines Suspensionskonzentrates mit einem Tebuconazol-Gehalt von 500 g/l.

25

Beispiel 9

Unter langsamem Rühren werden 40 g des Suspensionskonzentrates gemäß Beispiel 8 sowie 40 g der Mikrokapsel-Formulierung gemäß Beispiel 7 und 10 g Propandiol,
30 4 g einer 2,0 gew.-%igen wässrigen Lösung von Kelzan S®, 0,2 g Konservierungsmittel (Preventol D7®) und 5,8 g Wasser vermischt. Man erhält auf diese

Weise 100 g einer Formulierung, die 18 Gew.-% Tebuconazol und 16 Gew.-% Raps-ölethylester enthält.

Verwendungsbeispiel / Penetrationstest

5

In diesem Test wurde die Penetration von Wirkstoffen durch enzymatisch isolierte Kutikeln von Apfelbaumblättern gemessen.

10 Verwendet wurden Blätter, die in voll entwickeltem Zustand von Apfelbäumen der Sorte Golden Delicious abgeschnitten wurden. Die Isolierung der Kutikeln erfolgte in der Weise, dass

- 15 - zunächst auf der Unterseite mit Farbstoff markierte und ausgestanzte Blattscheiben mittels Vakuuminfiltration mit einer auf einen pH-Wert zwischen 3 und 4 gepufferten Pectinase-Lösung (0,2 bis 2 %ig) gefüllt wurden,
- dann Natriumazid hinzugefügt wurde und
- 20 - die so behandelten Blattscheiben bis zur Auflösung der ursprünglichen Blattstruktur und zur Ablösung der nicht zellulären Kutikula stehen gelassen wurden.

25 Danach wurden nur die von Spaltöffnungen und Haaren freien Kutikeln der Blattoberseiten weiter verwendet. Sie wurden mehrfach abwechselnd mit Wasser und einer Pufferlösung vom pH-Wert 7 gewaschen. Die erhaltenen sauberen Kutikel wurden schließlich auf Teflonplättchen aufgezogen und mit einem schwachen Luftstrahl geglättet und getrocknet.

30 Im nächsten Schritt wurden die so gewonnenen Kutikelmembranen für Membran-Transport-Untersuchungen in Diffusionszellen (= Transportkammern) aus Edelstahl eingelegt. Dazu wurden die Kutikeln mit einer Pinzette mittig auf die mit Silikonfett

Die Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor. Bei den angegebenen Zahlen handelt es sich um Durchschnittswerte von 8 Messungen.

Tabelle

5

Spritzbrühe	Wirkstoffpenetration nach 2 Tagen	Standardabweichung
A (erfindungsgemäß)	10,92 %	± 2,65 %
B (bekannt)	0,23 %	± 0,46 %

Patentansprüche

1. Mikrokapsel-Formulierungen, bestehend aus

- 5 A) einer teilchenförmigen, dispersen Phase von Mikrokapseln, die
- Hüllen aus Polyharnstoff und/oder Polyurethan in mittleren Schichtdicken zwischen 5 und 20 nm aufweisen und
 - 10 • als Kapselfüllung
 - mindestens einen Penetrationsförderer sowie
 - gegebenenfalls Zusatzstoffe
- enthalten,
- 15 und
- B) einer Suspension, die
- 20 • mindestens einen festen, agrochemischen Wirkstoff,
 - Zusatzstoffe,
 - Wasser und
 - gegebenenfalls einen oder mehrere bei Raumtemperatur flüssige, agrochemische Wirkstoffe
- 25 enthält.

- 31 -

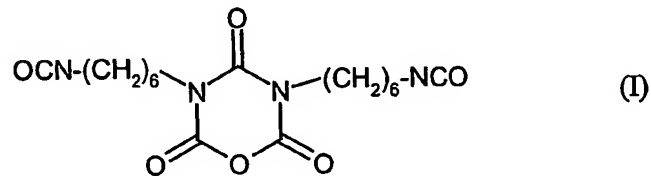
2. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) in einem ersten Schritt ein Gemisch aus

5

- mindestens einem Penetrationsförderer,
- mindestens einem Poly-Isocyanat aus der Gruppe der aliphatischen Isocyanate, aromatischen Isocyanate, cycloaliphatischen Isocyanate und/oder dem Isocyanat der Formel

10



und

- gegebenenfalls Zusatzstoffen

15

in einer wässrigen Phase aus

- einem oder mehreren Schutzkolloiden,
- Wasser und
- gegebenenfalls einem oder mehreren Emulgatoren

20

dispergiert,

b) der dabei anfallenden Mischung in einem zweiten Schritt mindestens ein Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol zufügt, und

25

- c) die erhaltene Mikrokapsel-Dispersion in einem dritten Schritt gegebenenfalls ganz oder teilweise von der flüssigen Phase befreit und dann mit einer Suspension aus
- 5
- mindestens einem festen, agrochemischen Wirkstoff,
 - Zusatzstoffen und
 - gegebenenfalls einem oder mehreren bei Raumtemperatur flüssigen, agrochemischen Wirkstoffen
- 10 verrührt.
3. Verwendung von Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1 zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.
- 15
4. Mikrokapsel-Zubereitungen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mikrokapseln, die
- 20
- Hüllen aus Polyharnstoff und/oder Polyurethan in mittleren Schichtdicken zwischen 5 und 20 nm aufweisen und
 - als Kapselfüllung
 - mindestens einen Penetrationsförderer sowie
 - gegebenenfalls Zusatzstoffe
- 25
- enthalten,
- gegebenenfalls im Gemisch mit
- 30
- einem oder mehreren Verdünnungsmitteln und/oder
 - Zusatzstoffen.

5. Verwendung von Mikrokapsel-Zubereitungen gemäß Anspruch 4 zur Verbesserung der Wirksamkeit von Pflanzenbehandlungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/05163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 579 052 A (SCHOENHERR JOERG) 19 January 1994 (1994-01-19) the whole document ---	1-4
A	EP 1 172 347 A (BAYER AG) 16 January 2002 (2002-01-16) the whole document ---	
A	WO 01 24631 A (WOLF HILMAR ;BAYER AG (DE); KRUEGER JOACHIM (DE); SCHICK NORBERT () 12 April 2001 (2001-04-12) the whole document ---	
A	DE 23 12 059 A (STAUFFER CHEMICAL CO) 20 September 1973 (1973-09-20) the whole document --- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 July 2003

Date of mailing of the international search report

06/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, F

bestrichenen Ränder der Diffusionszellen plaziert und mit einem ebenfalls gefetteten Ring verschlossen. Die Anordnung war so gewählt worden, dass die morphologische Außenseite der Kutikeln nach außen, also zur Luft, gerichtet war, während die ursprüngliche Innenseite dem Inneren der Diffusionszelle zugewandt war. Die Diffusionszellen waren mit Wasser bzw. mit einem Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel gefüllt.

Zur Bestimmung der Penetration wurden jeweils 9 µl einer Spritzbrühe der nachstehend genannten Zusammensetzung auf die Außenseite einer Kutikula appliziert.

10

Spritzbrühe A

10 g der Formulierung gemäß Beispiel 9 werden mit soviel entsalztem Wasser verdünnt, dass eine Spritzbrühe entsteht, die einen Tebuconazol-Gehalt von 0,6 g/l aufweist.

15

Spritzbrühe B

10 g eines handelsüblichen Tebuconazol-Suspensionskonzentrates werden mit soviel entsalztem Wasser versetzt, dass eine Spritzbrühe entsteht, die einen Tebuconazol-Gehalt von 0,6 g/l aufweist.

20

Nach dem Auftragen der Spritzbrühen ließ man jeweils das Wasser verdunsten, drehte dann jeweils die Kammern um und stellte sie in thermostatisierte Wannen, wobei sich unter der Außenseite der Kutikula jeweils eine gesättigte wässrige Calciumnitrat-4-hydrat-Lösung befand. Die einsetzende Penetration fand bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 56 % und einer eingestellten Temperatur von 25°C statt. In regelmäßigen Abständen wurden mit einer Spritze Proben entnommen und mittels HPLC auf den Gehalt an penetriertem Wirkstoff hin untersucht.

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05163

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 3 577 515 A (VANDEGAER JAN E) 4 May 1971 (1971-05-04) the whole document</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05163

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0579052	A	19-01-1994	DE 4319263 A1	05-01-1994
			AT 197750 T	15-12-2000
			CA 2099631 A1	04-01-1994
			DE 59310122 D1	04-01-2001
			DK 579052 T3	29-01-2001
			EP 1018299 A2	12-07-2000
			EP 0579052 A2	19-01-1994
			ES 2152937 T3	16-02-2001
			GR 3035260 T3	30-04-2001
EP 1172347	A	16-01-2002	US 6358296 B1	19-03-2002
			CA 2352442 A1	11-01-2002
			EP 1172347 A2	16-01-2002
			JP 2002114591 A	16-04-2002
WO 0124631	A	12-04-2001	DE 19947147 A1	05-04-2001
			AU 7421100 A	10-05-2001
			BR 0014674 A	11-06-2002
			CA 2385991 A1	12-04-2001
			CN 1377227 T	30-10-2002
			WO 0124631 A1	12-04-2001
			EP 1221838 A1	17-07-2002
			JP 2003517464 T	27-05-2003
DE 2312059	A	20-09-1973	AT 339257 B	10-10-1977
			AT 233373 A	15-02-1977
			AT 351494 B	25-07-1979
			AT 945875 A	15-01-1979
			BE 796746 A1	14-09-1973
			CA 1104882 A1	14-07-1981
			CH 589478 A5	15-07-1977
			DE 2312059 A1	20-09-1973
			DK 144784 B	07-06-1982
			FR 2176071 A1	26-10-1973
			GB 1371179 A	23-10-1974
			HU 166773 B	28-05-1975
			IL 41773 A	25-11-1975
			IT 988133 B	10-04-1975
			JP 49002779 A	11-01-1974
			JP 58005697 B	01-02-1983
			MX 147152 A	19-10-1982
			NL 7303636 A ,B,	18-09-1973
			PL 101769 B1	31-01-1979
			RO 63946 A1	15-09-1978
			RO 68786 A1	30-10-1980
			RO 68787 A1	15-01-1980
			RO 68788 A1	15-01-1980
			SU 523627 A3	30-07-1976
			US 4285720 A	25-08-1981
			YU 67473 A1	28-02-1982
			YU 39646 B1	20-03-1985
			ZA 7301778 A	19-12-1973
US 3577515	A	04-05-1971	GB 1148635 A	16-04-1969
			BE 657013 A	11-06-1965
			BE 678789 A	30-09-1966
			CH 485487 A	15-02-1970
			CH 462110 A	15-09-1968

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05163

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3577515	A	DE 1519925 A1	10-04-1969
		DE 1519928 A1	12-03-1970
		FR 89973 E	22-09-1967
		FR 1427085 A	04-02-1966
		GB 1142649 A	12-02-1969
		GB 1091141 A	15-11-1967
		JP 51040031 B	01-11-1976
		NL 6414477 A ,B	14-06-1965
		NL 6604268 A ,B	03-10-1966
		US 3575882 A	20-04-1971

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05163

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N25/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Belr. Anspruch Nr.
X	EP 0 579 052 A (SCHOENHERR JOERG) 19. Januar 1994 (1994-01-19) das ganze Dokument	1-4
A	EP 1 172 347 A (BAYER AG) 16. Januar 2002 (2002-01-16) das ganze Dokument	
A	WO 01 24631 A (WOLF HILMAR ;BAYER AG (DE); KRUEGER JOACHIM (DE); SCHICK NORBERT ()) 12. April 2001 (2001-04-12) das ganze Dokument	
A	DE 23 12 059 A (STAUFFER CHEMICAL CO) 20. September 1973 (1973-09-20) das ganze Dokument	
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Juli 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertrand, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05163

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 3 577 515 A (VANDEGAER JAN E) 4. Mai 1971 (1971-05-04) das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/05163

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0579052 A	19-01-1994	DE 4319263 A1 AT 197750 T CA 2099631 A1 DE 59310122 D1 DK 579052 T3 EP 1018299 A2 EP 0579052 A2 ES 2152937 T3 GR 3035260 T3	05-01-1994 15-12-2000 04-01-1994 04-01-2001 29-01-2001 12-07-2000 19-01-1994 16-02-2001 30-04-2001
EP 1172347 A	16-01-2002	US 6358296 B1 CA 2352442 A1 EP 1172347 A2 JP 2002114591 A	19-03-2002 11-01-2002 16-01-2002 16-04-2002
WO 0124631 A	12-04-2001	DE 19947147 A1 AU 7421100 A BR 0014674 A CA 2385991 A1 CN 1377227 T WO 0124631 A1 EP 1221838 A1 JP 2003517464 T	05-04-2001 10-05-2001 11-06-2002 12-04-2001 30-10-2002 12-04-2001 17-07-2002 27-05-2003
DE 2312059 A	20-09-1973	AT 339257 B AT 233373 A AT 351494 B AT 945875 A BE 796746 A1 CA 1104882 A1 CH 589478 A5 DE 2312059 A1 DK 144784 B FR 2176071 A1 GB 1371179 A HU 166773 B IL 41773 A IT 988133 B JP 49002779 A JP 58005697 B MX 147152 A NL 7303636 A ,B, PL 101769 B1 RO 63946 A1 RO 68786 A1 RO 68787 A1 RO 68788 A1 SU 523627 A3 US 4285720 A YU 67473 A1 YU 39646 B1 ZA 7301778 A	10-10-1977 15-02-1977 25-07-1979 15-01-1979 14-09-1973 14-07-1981 15-07-1977 20-09-1973 07-06-1982 26-10-1973 23-10-1974 28-05-1975 25-11-1975 10-04-1975 11-01-1974 01-02-1983 19-10-1982 18-09-1973 31-01-1979 15-09-1978 30-10-1980 15-01-1980 15-01-1980 30-07-1976 25-08-1981 28-02-1982 20-03-1985 19-12-1973
US 3577515 A	04-05-1971	GB 1148635 A BE 657013 A BE 678789 A CH 485487 A CH 462110 A	16-04-1969 11-06-1965 30-09-1966 15-02-1970 15-09-1968

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akkennzeichen

PCT/EP 03/05163

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3577515 A		DE 1519925 A1	10-04-1969
		DE 1519928 A1	12-03-1970
		FR 89973 E	22-09-1967
		FR 1427085 A	04-02-1966
		GB 1142649 A	12-02-1969
		GB 1091141 A	15-11-1967
		JP 51040031 B	01-11-1976
		NL 6414477 A ,B	14-06-1965
		NL 6604268 A ,B	03-10-1966
		US 3575882 A	20-04-1971